

⑫ 特許公報(B2)

平3-54683

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup> 識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公告 平成3年(1991)8月21日  
 C 08 F 4/52 MFD 8016-4 J  
 2/44 MCQ 8215-4 J  
 20/10  
 // C 09 J 4/02 J B K 7242-4 J

発明の数 2 (全9頁)

⑮ 発明の名称 有機硼素化合物を含む重合開始剤系およびその製造方法

⑯ 特 願 昭57-192614

⑰ 公 開 昭58-84803

⑱ 出 願 昭57(1982)11月4日

⑲ 昭58(1983)5月21日

優先権主張 ⑳ 1981年11月5日㉑ 西ドイツ(DE)㉒ P3143945.4  
 ㉓ 1982年3月1日㉔ 西ドイツ(DE)㉕ P3207263.5

⑳ 発 明 者 ウォルフガング・リッ ドイツ連邦共和国デュッセルドルフ12オーベルネルウエー  
 テル ク3  
 ㉑ 出 願 人 ヘンケル・コマンディ ドイツ連邦共和国デュッセルドルフーホルトハウゼン・ヘ  
 トゲゼルシャフト・ア ンケルストラーセ67  
 ウフ・アクティーン  
 ㉒ 代 理 人 弁理士 江崎 光好 外1名  
 審 査 官 小 林 均

1

2

⑳ 特許請求の範囲

1 空気参入下でも改善された貯蔵安定性を持つ、有機硼素化合物に基づく、アクリレート及び/又はメタクリレートの重合のための、空気参入によつて活性化しうる開始剤系において、それが空気参入により活性化しうる有機硼素化合物の少なくとも一種と、室温で液状ないし固体状の、有機硼素化合物に対して不活性な有機オリゴマー又はポリマーの少なくとも一種との均一な混合物から成ることを特徴とする開始剤系。

2 均一な混合物が混合物総重量に対して約1〜70重量%の有機硼素化合物を含む特許請求の範囲第1項記載の開始剤系。

3 均一な混合物が室温で液状ないしペースト状でハケ塗りできるか又は微細に分散した固体混合物である特許請求の範囲第1項又は第2項記載の開始剤系。

4 有機硼素化合物がアルキル残基及び/又はアリール残基を持ち、かつB-H結合を持ちうる特許請求の範囲第1項〜第3項のいずれか1項に記載の開始剤系。

5 有機硼素化合物が少なくとも一つのアルキル

−B−C結合を持つ特許請求の範囲第1項〜第4項のいずれか1項に記載の開始剤系。

6 オリゴマー又はポリマー有機成分が室温で液状ないし固体状の、オリゴエステル、オリゴアミド及び/又はオリゴエーテルである特許請求の範囲第1項〜第5項のいずれか1項に記載の開始剤系。

7 空気参入下でも改善された貯蔵安定性を持つ、有機硼素化合物に基づく、アクリレート及び/又はメタクリレートの重合のための、空気参入によつて活性化しうる開始剤系において、それが空気参入により活性化しうる有機硼素化合物の少なくとも一種と、室温で液状ないし固体状の、有機硼素化合物に対して不活性な有機オリゴマー又はポリマーの少なくとも一種との均一な混合物から成る開始剤系の製造方法において、有機硼素化合物を酸素排除下に、場合により加熱及び/又は溶剤の共用下に、オリゴマー又はポリマー中に溶解し、溶剤を用いた場合には続いて溶剤を除去することを特徴とする方法。

発明の詳細な説明

本発明は有機硼素化合物を含む重合開始剤系及

びその製造方法に関する。

有機硼素化合物、とくにアルキル硼素化合物は、室温でラジカル重合を開始させるのに適していることが知られている。重合のために必要な酸素は事実上遍在しており、別段に加える必要はない。従来簡単なトリアルキル硼素化合物、たとえばトリエチル硼素又はトリ- $n$ -ブチル硼素が好まれて用いられた。そのようなトリアルキル硼素化合物の重合開始剤としての使用のために、例えば米国特許No.3476727, 3633490, 2985633及び英国特許No.1113722が参照される。米国特許No.4167616は重合開始剤としてブタジエンとジボランの反応生成物の使用を記述している。

対応するアルキル硼素化合物は、モノマー接着剤とくにアクリル酸及び／又はメタクリル酸（以下ではこれらを（メタ）アクリル酸と云うことがある。）のエステルの接着剤のための硬化剤として適している。この接着剤系は（メタ）アクリル酸エステルの他に重要な成分としてトリアルキル硼素化合物、たとえばトリエチル硼素、トリ- $n$ -ブチル硼素などを含む（たとえば日本国特許4214318号参照）。

しかしこの種のトリアルキル硼素化合物は、場合によっては室温においてでも容易に発火性又はそれどころか自己発火性であるという決定的欠点を持つことが知られている。従ってそのような接着剤混合物の取扱いは著しく困難である。トリアルキル硼素化合物を0.3～0.9モルの酸素と反応させることにより、この欠点を解消することが研究された（西独特許出願公開第2321215号参照）。さらに、トリアルキル硼素化合物をアミンと反応させてその自己発火性を低下させることが研究された（日本国特許4529195号）。

これらの方法によりなるほど発火温度は約0～70℃の範囲に変えられるが、それにも拘らずそのような混合物の取扱いにおいて著しい不安が実際に残る。加えて、その誘導体の反応性は、極めて減少される。

公知のように遊離のアルキル硼素化合物は酸素の参入下で迅速に反応して硼酸エステルへと酸化され、これもまたもはや重合開始の作用がない。従って従来、アルキル硼素の配量は一自己発火性の製造プロセスと同様に一その開始剤としての活性を保持するために完全な酸素排除を必要とし

た。具体的には、都度必要な物質量が不活性ガス下で十分に不透過性の容器に入れられ、そして貯蔵容器への酸素の参入は排除される。小分けされたアルキル硼素は使用に適する量である。従ってそれ自体興味ある物質であるアルキル硼素化合物は、従来記述されている系においては建築分野の接着には適さない。

アルキル硼素開始剤の重要な長所はたとえば次の通りである：重合反応は低い温度、とくに室温で進行すること、開始剤／硬化剤系が一成分的形態で用意されること及び重合速度は酸素供給の変化によつて影響されること。

或る選ばれたアルキル硼素化合物は空气中酸素の関与に対して安定であることが知られている。その際一般に、立体的に障害されたアルキル残基を持つ硼素化合物が問題になつている。このような種類の化合物の代表は、ジイソビノカンフェイルボラン、ジシクロヘキシルボラン、テキシルボラン（2, 3-ジメチル-2-ブチルボラン）、3, 5-ジメチルボリナン、ジイソアミルボラン及び特に9-ボラビシクロ〔3・3・1〕ノナンであり、最後のものが実用上の理由から好ましく用いられうる。この種の選ばれた化合物は、なる程一般に酸素の参入の際に自己発火性でないが、しかしこの条件下で重合開始のためのその反応性を急に失い、従って実用的方法での使用はかなりの困難を伴う。加えて、この安定なアルキル硼素は多くのモノマーに一特にエステル基含有の系に一極めて難溶又は極めてゆつくり溶けるのみである。

本発明は、有機硼素化合物に基づく重合開始剤であつて、そのような有機硼素開始剤の上述した長所の総てを持ち、かつ特にモノマー系への添加の際に空气中酸素での酸化により容易に制御しうる重合を開始する開始剤を作るという課題から出発した。従来公知の系とは違つて、新規な有機硼素系は少しのみ酸素に感応し、総ての場合に非自己発火性である。極端な場合、本発明は、空気のもとでの貯蔵の際に著しく安定であり、従つて空気のもとでの比較的長い貯蔵後でもモノマーへの添加の際に自然に重合を開始させうる新規な有機硼素系を与える。この新規な有機硼素化合物を含む系はさらに、たとえばメタクリル酸エステルのようなエステル基含有モノマー系への改善された

5

溶解性を持たねばならない。とくにこれと関連して、本発明は特別の実施態様において流動性の開始剤を使用に供する。しかし本発明がこれに限定されるものではない。

本発明の課題の技術的解決は、有機硼素化合物とくにアルキル硼素及びアリール硼素化合物の感応性は、有機硼素化合物を硼素化合物に対して自体不活性な有機オリゴマー又はポリマーと密接に混合することによつて全く顕著に低下されうるといふ驚ろくべき事実から生まれた。空気のもとにおける硼素化合物の、場合により存在する自己発火性は、この方法によつて解決されう。また酸素参入下におけるこの有機硼素化合物の反応開始作用の急速な低下は全く著しく減少され、従つてこの種の糸を一般に数時間又は数日間空気酸素の参入にさらしておくことができ、その際その重合開始作用は低下しない。もちろんこれによつて、自体興味ある有機硼素化合物を用いる実際の作業が著しく容易になる。

従つて本発明の対象は、その第一の態様として、空気参入下でも改善された貯蔵安定性を持つ、有機硼素化合物に基づく、アクリレート及び／又はメタクリレートの重合のための、空気参入により活性化しうる開始剤系である。本発明のこの開始剤系は、それが、空気参入により活性化しうる有機硼素化合物の少くとも一種と、室温で液状ないし固体の、有機硼素化合物に対して不活性な有機オリゴマー又はポリマーの少くとも一種との均一な混合物から成ることを特徴とする。

ここで「均一な混合物」という言葉は、それが真正の溶液の特徴であるような貯蔵及び使用温度において一相の物質混合物を好ましくは意味する。従つて好ましくは本発明に従う開始剤系において、有機硼素化合物に対して不活性なオリゴマー又はポリマー成分は溶媒の機能を持つ。不活性担体系における有機硼素化合物の溶解度が限定されている場合、好ましくは本発明に従う物質混合物中の有機硼素化合物の都度の濃度は、ここで意味する均一な混合状態が全物質について得られるように制限される。結局従つて本発明に従う開始剤系は、極めて低い蒸気圧を持つ溶媒中の有機硼素化合物の溶液と見なされる。本発明に従う種類の選ばれた系は下記の特性を特徴とする：それは流動性、とくに液状であり、従つて容易に配量さ

6

れる。それは自己発火性でなく、その貯蔵の際に必要な条件は少ない。モノマー成分の硬化量のために必要な、開始系における量は少い。選択された組合せは、空気のもとでの比較的長い貯蔵後にもなお十分に活性である。都度の重合性モノマー系及び硬化剤成分への相容性は、系の調整により互に容易に確立される。

開始剤として作用する有機硼素化合物としては、公知の又は公知法で作られうる、酸素とくに空気中酸素により活性化されうる有機硼素化合物が考慮される。もちろん本発明において、純粹の有機硼素化合物としてでも常温で空気のもとで自己発火性でないことが好ましいことでありうる。これによりとくに高い貯蔵安定性が作用の維持下に保証されう。

まず第一に、アルキル硼素及び／又はアリール硼素化合物又は対応する有機水素化硼素化合物が好ましい。アルキル硼素化合物又はアルキル水素化硼素は、特に適当な物質である。下記のタイプの化合物も好ましい実施態様において考慮される：



ここで一般式において残基 $R_1$ 、 $R_2$ 及び $R_3$ は炭化水素残基とくにアルキル残基であり、これらは勿論ヘテロ原子とくにO、N及び／又はSを含むことができる。これら有機残基の少くとも二つが硼素原子上に存在する場合、それ自体が環系として閉じていることができる。硼素に置換する炭化水素残基は、好ましい態様においてそれぞれ約30個より多くない炭素原子、好ましくは約25個より多くない炭素原子を持つ。硼素上のこれら有機残基の各々が約12~15個より多くない炭素原子を持つことが好ましいものでありうる。

硼素含有開始剤成分として又は適当な硼素含有開始剤成分の製造のためにも、有機一水素化硼素化合物、なかんずくジアルキル一水素化硼素が好ましく用いられる。そのような化合物の典型的代表は、たとえば9-ボラビシクロ〔3・3・1〕ノナン（以下では9-BBNと云うことがある。）、ジイソピノカンフェイルボラン、ジシクロヘキシルボラン、テキシルボラン（2, 3-ジメチル-2-ブチルボラン）、3, 5-(ジメチルポリナン及びジイソアミルボランである。これら化合物

のうちまず 9-BBN が実用上の理由から挙げられる。上述の化合物はたとえば水素化硼素ナトリウム及び三フッ素化硼素から適当なオレフィン又はジオレフィンを用いて作られうる。ジボラン製造のために、それらのエーテル、アミン又はスルフィド錯体を用いることもできる。

適当な硼素化合物の製造可能性のまとめは、Herbert C. Brown 著、1975, 「Organic Synthesis via Boranes」 John Wiley & Sons 出版にある。

開始剤としてさらに、簡単なトリアルキルボランならびにモノ又は特にジアルキルボランからの硼水素化合物が用いられうる。オレフィンとしてたとえばエテン、プロペン、ブテン、イソブテン、ヘキセン、シクロヘキセン、塩化ビニル、塩化アリル、アリルアミン又は(メタ)アクリル酸エステルたとえば対応するメチルエステル、酢酸ビニル又はクロトン酸エステルが用いられうる。ここで例示した適当な化合物の群から下記のものに特に述べるに値する：各々のアルキル残基に 1~12 個の炭素原子を持つトリアルキル硼素化合物、たとえばトリメチル硼素、トリエチル硼素、トリプロピル硼素、トリブチル硼素又はトリヘキシル硼素、とくに立体障害のアルキル残基を持つ、錯体を負ったアルキル硼素化合物、たとえばジイソピノカンフエイルブチル硼素、テキシルシクロヘキシルシクロペンチル硼素、テキシルリモニル硼素、トリノルボルニル硼素、B-ブチル-9-ボラビシクロ〔3・3・1〕ノナン、B-イソブチル-9-ボラビシクロ〔3・3・1〕ノナン、B-2-(4-シクロヘキセニル)エチル-9-ボラビシクロ〔3・3・1〕ノナン、B-シクロプロピル-9-ボラビシクロ〔3・3・1〕ノナン、B-p-トリル-9-ボラビシクロ〔3・3・1〕ノナン及び B-tert-ブチル-3, 5-ジメチルボリナンが一般に特に適している。しかしまた西独特許出願「新規アルキル硼素化合物、その製造法及びその使用」に記載される新規アルキル硼素化合物もまた特に適している。これは脂肪酸及び/又は脂肪アルコールエステルに水素化硼素残基又は有機硼素残基を含み、とくに水素化硼素及び/又は少くとも一つの B-H 結合を持つ有機硼素化合物と、オレフィン性不飽和脂肪酸及び/又はオレフィン性不飽和アルコール

のエステルとの反応生成物である。ここで多価アルコールと不飽和脂肪酸とのエステル及び/又はポリカルボン酸と不飽和脂肪アルコールのエステルの対応する硼素含有反応生成物が好ましい。

極めて低い蒸気圧を持つ溶媒として、有機硼素化合物に対して不活性なオリゴマー又はポリマーが適している。しかし通常その構造についての制限は、溶媒として作用する重合体物質と有機硼素化合物の間の均一混合可能性がある限り、ない。従つて上述の条件を満たす総ての重合体、重縮合物及び/又は重付加物が適している。このオリゴマー又はポリマー状溶媒の平均分子量は、200~50000000 g/mol の範囲にあることができる。構造及び分子量に応じて、この溶媒は室温で低粘度の流動状から固体状までであることができる。ある使用目的、たとえば反応性接着剤の分野のために、有機硼素化合物を含む物質混合物が室温で粘りけのある流動性つまりハケ塗りできることが望ましいものであり得る。本発明に従い用いられる開始剤系の開始剤としての有効性のために、もちろん何らの前提条件もない。それどころか、室温において固体の対応する物質混合物の貯蔵安定性は特に極めて良いものでありうる。

本発明における意味で適当な重合体溶媒は、たとえば適当なポリエーテル、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレタン、ポリシロキサンなどである。流動性の系の製造のために、約 1000~70000 mPas (室温で) の範囲の粘度を持つ室温で液状のオリゴマーが特に興味あるものでありうる。特にポリエステル及びポリアミドが本発明において多方面で用いられることが判つた。それは一他の重合体溶媒と同じく一自体公知の方法で作られることができる。ここで関係する場合としてたとえばジカルボンとジオール又はジアミンとを、場合により平均分子量の制限又は調節のために一官能性反応物の混入下に重縮合させる方法がとられる。一般に各々 15 個まで、特に 10 個までの炭素原子を分子中に持つ飽和ジカルボン酸と飽和グリコールが好ましい。同様に上の記述はポリアミドの製造のためのアミン又はジアミンについても妥当する。適当なポリエーテルは、たとえば上述の範囲の分子量を持つポリエチレンオキシド又はポリプロピレンオキシドである。それぞれここでポリマー化学の広範囲な専門知識が妥当する。

本発明は、もう一つの態様において、空気の参入により活性化されうる新規な開始剤系の製造に関する。このために、有機硼素化合物を完全な酸素排除下で、不活性な有機オリゴマー又はポリマーに溶解する。その際場合により適度の加熱下で行われることができる。すなわち溶解の促進のためにたとえば100℃まで、好ましくは約70℃までの温度に加熱することができる。室温で固体のオリゴマー又はポリマーの使用の場合、不活性の液体溶媒の共用が有利である。ここで、有機硼素化合物のための公知の溶媒、たとえばテトラヒドロフラン又はポリエーテルたとえばジエチレングリコールジメチルエーテル又はエステル、ハロゲン化炭化水素などが適している。これら液状の助剤の共用下に本発明の意味における密接な混合物が作られ、これは次に助剤の液体を除かれそして本発明に従うアルキル硼素／オリゴマー混合物が分離して得られる。その貯蔵は有利には、閉じた容器中で、好ましくは不活性ガスたとえば窒素ガス下で行われる。

開始剤系における有機硼素化合物の含量は、通常、混合物の全重量に対して約70重量%を越えず、好ましくは約50重量%を越えない。上述の範囲内で比較的低い有機硼素化合物濃度が特に好ましい。さらに、全系の少くとも約1重量%の有機硼素化合物含量とすることが好ましい。即ち約1~50重量%、とくに3~50重量%が特に好ましいものでありうる。

本発明に従う開始剤系は、著しく制御可能な反応性を持つ、空気で作作用する重合開始剤として極めて適している。従つて本発明は別の態様として、上述の新規な系をエチレン性不飽和系のための重合開始剤として用いることに関する。その際、この新規な開始剤は、総ての公知の重合タイプにおいて用いられうる。重合はまた例えば、純物質で、溶液で、エマルジョンで又は懸濁物で行われることができる。重合開始のために開始剤系は、少くとも触媒量の酸素源と接触させられる。通常、酸素源として純酸素又は空気が用いられる。しかし酸素を、結合された形で、たとえばハイドロパーオキサイド又はパーオキサイドの形で加えることもできる。

新規な開始剤系は、反応接着剤における使用に特に適している。従つて本発明は特に、自体公知

の接着物質を形成する成分の他に分離して貯蔵される硬化剤を有する二成分反応接着剤における新規開始剤の使用に関する。ここで硬化剤として、有機硼素化合物及びオリゴマー又はポリマー状の不活性溶媒から成る本発明に従う系が適している。重合しうる成分として、重合しうるエチレン性二重結合を持つ多数の公知化合物が用いられる。これらは通常、反応接着剤において用いられている。アクリル酸及び／又は $\alpha$ 置換されたアクリル酸たとえばメタクリル酸と一価又は多価、とくに二価のアルコールとのエステルが特に適している。しかし(メタ)アクリル酸の他の公知の誘導体とくに対応する酸アミドも適している。これはアミド窒素原子上で置換されていることができる。アクリル酸誘導体の $\alpha$ -位における別の可能な置換基は、たとえばハロゲンとくに塩基及び／又は臭素、シアン又は10個までの炭素原子を持つ総てのアルキル残基である。

従つて本発明は一つの態様として、たとえば金属、木材、ガラス、セラミックス及び／又は合成樹脂の接着のために接着剤中で硬化剤として上述の開始剤系を用いることに関する。また硬い組織、とくに骨の接着、望む場合には金属又は合成樹脂と骨との接着のための外科用接着剤としての、又は歯科用の接合剤又は充填剤としての対応する使用に関する。

そのような反応物質の硬化のために通常、重合性成分に対して0.1~40重量%、とくに約0.1~30重量%の硼素開始剤が用いられる。重合性成分に対して0.5~10重量%の量で硬化剤は好ましく用いられる。

#### 実施例

##### オリゴマー状溶媒

下記のオリゴマー成分を用いる：

シリコン油AK5000(約5000の平均分子量を持つ液状シリコン)

ポリワックス3000(約3000の平均分子量を持つポリエチレングリコール)

下記のようにして作られたトリメチルアジピン酸及びヘキサメチレングリコールからのオリゴエステル(約1200の平均分子量)

##### オリゴエステルの製造

攪拌装置及び蒸留ブリッジを持つ三口フラスコに、4モルのトリメチルアジピン酸及び5モルの

ヘキサメチレングリコールを入れる。窒素雰囲気下で迅速に150℃に、次に6時間かけて150℃から200℃へと加熱する。その際すでに、エステル縮合を示す大量の反応水が分離される。約150℃に冷却し、10トルに注意深く減圧し、そして200℃、10トルで反応を完了させる。この生成物を熱いまま注ぎ出す。生成物は粘稠で褐色である。

下記のようにして作られたアジピン酸及びトリメチルヘキサメチレンジアミンからの

オリゴアミド (約1050の平均分子量)

オリゴアミドの製造

攪拌装置及び蒸留ブリッジのついた三口フラスコに、1.3モルのトリメチルヘキサメチレンジアミンを入れ、そして1モルのアジピン酸を一時的な水冷下に一気に加える。その際、反応温度は約100~140℃となるように注意する。これによつてアンモニウム塩が液状にとどまる。アンモニウム塩を窒素雰囲気下で6時間かけてゆつくり140℃から200℃に昇温する。その際すでに、アミド形成を示す大量の反応水が分離される。内容物を約150℃に冷却し、10トルに注意深く減圧し、そして200℃、10トルでアミド形成を完結させる。生成物を熱いまま注ぎ出す。生成物は固体であり、透明である。アミン価は103である。

アルキル硼素

下記のアルキル硼素を用いる：

トリ-n-ブチル硼素

9-ボラビシクロ〔3・3・1〕ノナン (9-BBN)

油酸メチルエステル及び9-BBNからの硼素化生成物

\* 油酸メチルエステルの9-BBN誘導体の製造  
残留酸素の除去のために、100gの油酸メチルエステルを100gの新規に蒸留したテトラヒドロフランに溶解する。続いて溶媒を10<sup>-4</sup>トルの減圧で除去する。グローブボックス内で、改めて油酸を、窒素雰囲気下で新規に蒸留したテトラヒドロフラン100gに溶解し、溶液に完全な酸素排除下で41gの9-BBNを加え、そして混合物を9-BBNが定量的に溶液に移行するまで攪拌する。続いて攪拌下に60℃に1時間加熱する。テトラヒドロフランを減圧して除き、そして容器を閉じる。試料採取は、保護ガス下で完全な酸素排除のもとで行う。生成物は、均一で、低粘度であり、黄色である。

15 アルキル硼素及びオリゴマーからの混合物  
オリゴマー/アルキル硼素混合物の製造：

残留酸素の除去のために、各100gのオリゴマーを、新規に蒸留したテトラヒドロフラン (THF) 100gに溶解する。続いて溶媒を10<sup>-4</sup>トルの減圧で除く。グローブボックス内で各100gのオリゴマーに、新規に蒸留し脱ガスしたTHF100gを加え、そしてこの溶液に完全な酸素排除下で各41gの表示した硼素化合物を加える。混合物を、さらに均一化するために攪拌する。続いて60℃で1時間攪拌下に加熱する。THFを減圧下で除き、容器を閉じる。試料採取は、保護ガス下で完全な酸素排除のもとで行う。オリゴマー/アルキル硼素混合物の特性  
オリゴマー/アルキル硼素混合物の特性を、表1にまとめて示す。

表 1  
オリゴマー/アルキル硼素混合物の特性

オリゴマー	アルキル硼素	トリ-n-ブチル硼素	9-BBN	9-BBN×油酸メチルエステル
シリコンオイル AK5000	粘性の液体、暗褐色	曇った、粘性の液体	同左	白いワックス
ポリワックス 3000			白い粉末	
オリゴエステル			同左	同左
オリゴアミド			淡黄色の粉末	

製造したオリゴマー/アルキル硼素混合物の、モノマー接着剤用の硬化剤としての使用

## 一般的調製法:

ピーカ中で、40gのポリメタクリル酸メチルエステル (PMMA、市販の粉末、ROHM社 (ダルムスタット) のPlexigum MB319) を45gのメタクリル酸メチルエステル (MMA) 及び5gのメタクリル酸 (MAS) に攪拌下で溶解する。この混合物各5gに、さらに強い攪拌下で表1記載の混合物を1.5~23重量%加える。混合物のポットライフは1~15分間の間で変る。ポットライフ内にこの接着物を用いて、砂吹きし脱脂した鉄板を接着し、24時間後にDIN53281/3に従って引張剪断強度を測定する。結果を表2にまとめて示す。

用いた混合物の空気酸素に対する安定性の試験のために、それを別の一連の実験において開放した容器中で24~48時間空気のもとに置き、そして硬化剤として用い、そしてテストする。ポットライフ及び引張剪断強度を、表2中のカッコ内に示す。

表 2

表1の混合物を用いるメタクリレート接着剤 (40g PMMA、45g MMA、5g MAS) の硬化の場合のポットライフ、及び砂吹きし脱脂した鉄板試料における引張剪断強度。

カッコ内の測定結果の場合には、アルキル燐素硬化剤は使用前に24~72時間室温で空気のもとに置かれた。

シリコンオイルAK5000及びトリ-n-ブチル燐素からの混合物:

硬化剤濃度 (重量%)	ポットライフ (分)	引張剪断強度 (N/mm <sup>2</sup> )
1.5	7	0
3	3	20
5	2.5	20
10	2	20
23	1	14

空気のもとでの24時間放置後に、このアルキル燐素はもはや活性でない。

表2 (続き)

シリコンオイルAK5000及び9-BBNからの混合物:

硬化剤濃度 (重量%)	ポットライフ (分)	引張剪断強度 (N/mm <sup>2</sup> )
1.5	14(10)	1(0)
3	12(10)	8(0)
5	10(10)	13(9)
10	5(10)	14(12)
23	3(8)	8(9)

カッコ内の測定値は、アルキル燐素硬化剤を使用前に72時間空気のもとに置いた場合のものである。

表2 (続き)

シリコンオイルAK5000及び油酸メチルエステル/9-BBN反応生成物からの混合物:

硬化剤濃度 (重量%)	ポットライフ (分)	引張剪断強度 (N/mm <sup>2</sup> )
1.5	9.5	13
3	6.5	18
5	5.5	23
10	3	26
23	1.5	17

空気のもとでの72時間放置後に、このアルキル燐素はもはや活性でない。

表2 (続き)

ポリワックス3000及び9-BBNからの混合物:

硬化剤濃度 (重量%)	ポットライフ (分)	引張剪断強度 (N/mm <sup>2</sup> )
1.5	15(10)	0(0)
3	14(10)	8(0)
5	11(10)	8(3.6)
10	9(10)	6(9)
23	3(10)	4(5)

カッコ内の測定値は、アルキル燐素硬化剤を使用前に室温で72時間空気のもとに置いた場合である。

表2 (続き)

オリゴエステル及びトリ-n-ブチル燐素からの混合物:

15

硬化剤濃度 (重量%)	ポットライフ (分)	引張剪断強度 (N/mm <sup>2</sup> )
1.5	7.5(14)	6 (0)
3	5 (14)	11 (0)
5	4 (14)	16 (0)
10	4 (9)	16 (5)
23	4 (8)	19(11)

カツコ内の測定値は、アルキル硼素硬化剤を使用前に24時間室温で空気のもとに置いた場合である。

表2 (続き)

オリゴエステル及び9-BBNからの混合物:

硬化剤濃度 (重量%)	ポットライフ (分)	引張剪断強度 (N/mm <sup>2</sup> )
1.5	9 (15)	17 (0)
3	9 (9)	26(14)
5	7 (7)	21(21)
10	6.5 (6)	26(26)
23	6 (5.5)	24(24)

カツコ内の測定値は、アルキル硼素硬化剤を使用前に24時間空気のもとに置いた場合である。

表2 (続き)

オリゴエステル及び油酸メチルエステ/9-BBN反応生成物からの混合物:

硬化剤濃度 (重量%)	ポットライフ (分)	引張剪断強度 (N/mm <sup>2</sup> )
1.5	14(15)	0 (0)
3	9(15)	7 (0)
5	8(15)	24(19)
10	6(12)	28(24)
23	5 (8)	29(27)

カツコ内の測定値は、アルキル硼素硬化剤を使用前に24時間室温で空気のもとに置いた場合である。

表2 (続き)

オリゴアミド及び9-BBNからの混合物

16

硬化剤濃度 (重量%)	ポットライフ (分)	引張剪断強度 (N/mm <sup>2</sup> )
1.5	7 (10)	0 (7)
3	6.5 (7)	6(15)
5	4 (6.5)	8(15)
10	3.5 (5)	13 (8)
23	2 (3)	11 (2)

カツコ内の測定値は、アルキル硼素硬化剤を使用前に72時間室温で空気のもとに置いた場合である。

医用分野における使用例

## 試料

50×20×5 mmの大きさの牛 (Rindercortalis) からの骨試料を中央で一正確に直角に側面 (50×5 mm) で一ダイヤモンド切断ノコで水のスプレー下に骨切断する。この方法で、1 cm<sup>2</sup>の接触表面を持つ、つなぎ目が正確な接合片が作られる。

## 試料前処理

まだ前処理していない骨試料を、骨を強く湿らせるために、37℃の温リンゲル液中に2時間おく。

## 接着

接着剤(A)及び硬化剤(B)を混合する。混合物を湿った骨に施与する。

試料を合せ、PVCから成るプレス機に移し、5Nの力を負荷する。接着プレス機は、硬化の間の試料の横方向への変位を防ぐ。

## 硬化条件

合せた骨を接着プレス機と共に、37℃、約100%相対湿度の恒温恒湿に20分間置く。続いてそれを接着プレス機から外し、リンゲル液中に37℃で20時間置く。

## 強度測定

引張剪断強度は、1.0 mm/分の送り速度を持つユニバーサル試験機で引っぱって測定される。

天然物質における広い測定値のバラツキの故に、各強度範囲は6個の試験から得られる。

## 樹脂成分 (A)

40	A1	メチルメタクリレート	50	重量%
		IPA514 <sup>(1)</sup>	5	//
		ポリメチルメタクリレート <sup>(2)</sup>	45	//
	A2	メチルメタクリレート	45	//
		IPA514	10	// //



17

- ポリメチルメタクリレート 45 //
- A3 メチルメタクリレート 50 //
- IPA514 5 //
- パーフルオルアルキルメタクリレート<sup>(a)</sup> 5 //
- ポリメチルメタクリレート 40 //
- A4 メチルメタクリレート 45 //
- メタクリル酸 5 //
- IPA514 5 重量%
- パーフルオルアルキルメタクリレート 10 //
- ポリメチルメタクリレート 40 //
- (1) メタクリロイルオキシエチルホスフェート及びビスメタクリロイルオキシエチルホスフェートからなる混合物（じょうふく化学（日本）製）。 15
- (2) Rohm社（ダルムスタット）製のPlexigum MB319。
- (3) パーフルオルドデカン酸とグリシジルメタクリレートの反応生成物。 20
- 樹脂成分の製造のために、ポリメチルメタクリレートとを、強い攪拌下で対応するモノマーに溶解する。
- 開始剤成分 (B)
- 攪拌装置及び蒸留ブリッジを持つ三口フラスコ 25
- 中に4モルのトリメチルアジピン酸及び5モルのヘキサメチレングリコールを入れる。窒素雰囲気下で迅速に150℃に、そして次に6時間かけて150

18

℃から200℃へ加熱する。その際すでに、エステル縮合を示す多量の反応水が分離する。内容物を150℃に冷却し、10トルに注意深く減圧し、200℃、10トルで反応を完結させる。オリゴエステルを熱いまま注ぎ出す。それは粘稠で、褐色である。

残留酸素の除去のために、100gのオリゴエステルを、新規に蒸留したテトロヒドロフラン（THF）100gに溶解する。続いて溶媒を10<sup>-4</sup>トルで除く。グローブボックス中で100gのオリゴエステルに、蒸留し脱ガスした新規のTHF100gを加え、この溶液に完全な酸素排除下で41gの9-BBNを加える。混合物をさらに均一化するため攪拌する。続いて攪拌下で60℃に1時間加熱する。THFを減圧下で除き、容器を閉じる。試料採取は、保護ガス下で完全な酸素排除下で行う。生成物は粘稠で暗褐色の液体である。

表 3

測定した引張強度  
(N/cm<sup>2</sup>)のまとめ

樹脂成分(A)	
A1	230~440
A2	280~300
A3	300~650
A4	200~390

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**